

Kaliumhydroxopentafluorostanneat.

Von

S. H. C. BRIGGS.¹

Bei seinen Untersuchungen über komplexe Fluoride stellte MARIGNAC² zwei Salze her, denen beiden er die Formel $K_2SnF_6 \cdot H_2O$ zuerteilte. Diese Salze, die er durch Auflösen von Kaliumstanneat in Fluorwasserstoffsäure erhielt, unterschieden sich in Löslichkeit und Kristallform; sie wurden bezeichnet als oktaedrisches Salz („sel octaédrique“) und als blätteriges Salz („sel lamellaire“). Das oktaedrische Salz ging in das blätterige über, wenn man zu seiner Lösung soviel Kaliumhydroxyd zusetzte, daß keine bleibende Fällung von Stannihydroxyd entstand („on ajoute a sa dissolution une goutte de potasse caustique, qui n'y determine qu'un précipité qui disparaît par l'agitation“). Die umgekehrte Umwandlung beobachtete man, wenn man das blätterige Salz aus flußsäurehaltigem Wasser umkristallisierte.

Da die Existenz eines Salzes $K_2SnF_6 \cdot H_2O$ im Hinblick auf die früher beschriebenen Untersuchungen³ von einigem Interesse schien, wurden die Salze von MARIGNAC einem näheren Studium unterzogen, und es ergab sich dabei, daß zwar das oktaedrische Salz wirklich, wie MARIGNAC angibt, als Kaliumhexafluorostanneat $K_2SnF_6 \cdot H_2O$ zu betrachten ist, daß das blätterige Salz jedoch Kaliumhydroxopentafluorostanneat $K_2(SnF_5OH) \cdot H_2O$ ist, und zu einer bisher unbekannten Reihe komplexer Fluoride gehört. Es scheint auch das erste Hydroxohalogenostanneat zu sein, welches man erhalten hat.⁴

Kaliumhexafluorostanneat, $K_2SnF_6 \cdot H_2O$.

Dieses Salz stellte man nach dem Verfahren von EMICH⁵ aus Zinntetrachlorid und Kaliumfluorid dar. Es kristallisiert in den

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Ann. des Mines* [5] 15 (1859), 230.

³ *Trans. Chem. Soc.* 93 (1908), 1564; 99 (1911), 1019.

⁴ Vgl. J. BELLUCCI und PARAVANO, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 142.

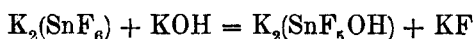
⁵ *Monatshefte* 25 (1904), 907—912.

charakteristischen Oktaedern, die MARIGNAC beschrieben hat, und seine Analyse stimmt mit der Formel $K_2SnF_6 \cdot H_2O$, die auch MARIGNAC und EMICH gefunden haben.

	Gefunden:	Ber. für $K_2SnF_6 \cdot H_2O$:
K	24.09%	23.76%
Sn	35.95	36.15
F	34.35 34.27	34.63
H_2O bei 160° .	5.10	5.46

Bei 18° enthalten 100 g der gesättigten Lösung dieses Salzes 3.3 g $K_2SnF_6 \cdot H_2O$; d. h. ein Teil $K_2SnF_6 \cdot H_2O$ löst sich in 29.3 Teilen Wasser. Nach MARIGNAC löst sich ein Teil oktaedrischen Salzes in 27 Teilen Wasser bei 18° .

Kaliumhexafluorostanneat gibt mit Wasser eine saure Lösung. Setzt man zu dieser Kaliumhydroxyd hinzu, so scheidet sich zuerst ein weißer Niederschlag aus, aber er löst sich beim Schütteln wieder auf, solange die Lösung noch saure Reaktion zeigt. Setzt man so viel Kaliumhydroxyd zu, daß eine neutrale Flüssigkeit entsteht, so erhält man bei weiterem Zusatz von Alkali eine dauernde Fällung. Quantitative Versuche zeigten, daß die Menge Kaliumhydroxyd, die man zur Lösung zusetzen kann, bis eine dauernde Fällung entsteht, genau einer Molekel Kaliumhydroxyd auf jede Molekel Kaliumhexafluorostanneat in der Lösung entspricht. Demnach war es wahrscheinlich, daß MARIGNACs blätteriges Salz als Kaliumhydroxopentafluorostanneat zu betrachten wäre, das sich nach der Gleichung:



bildet, und diese Annahme ließ sich durch Analysen bestätigen.

Kaliumhydroxopentafluorostanneat, $K_2(SnF_5OH) \cdot H_2O$.

Dieses Salz wurde nach MARIGNAC hergestellt durch Behandlung einer Lösung von Hexafluorostanneat mit Kaliumhydroxyd; aber die Mengenverhältnisse wählte man in Übereinstimmung mit der obigen Gleichung. 17.5 ccm einer Lösung von Kaliumhydroxyd (10 g KOH in 100 ccm) wurde tropfenweise unter heftigem Schütteln zu einer kalten Lösung von 10 g $K_2SnF_6 \cdot H_2O$ in 270 ccm Wasser hinzugefügt. Die Lösung, welche man erforderlichen Falles filtrierte, wurde auf dem Wasserbade bei so niedriger Temperatur eingedampft, daß Zersetzung vermieden wurde, und dann ließ man sie kristallisieren (Analyse 1).

Andere Präparate stellte man her, indem man Kaliumhydroxyd durch Kaliumcarbonat ersetzte; dies Verfahren erwies sich als zweck-

mäßiger, da die Lösung hierbei nicht so leicht gefällt wurde, und das Schütteln nicht erforderlich war. Man benutzte 4.2 g K_2CO_3 in 50—60 ccm Wasser und 20 g Kaliumhexafluorostanneat in 540 ccm Wasser (Analyse 2 und 3).

Wenn man die Lösung kristallisieren ließ, erhielt man einen festen, fast gelatinösen Stoff wegen der Art und Weise, in welcher die Mutterlauge in den Räumen zwischen den parallelen blätterigen Kristallen eingeschlossen war, genau wie MARIGNAC für das blätterige Salz angegeben hatte.

Indem man die feste Masse zerdrückte und an der Pumpe filtrierte, erhielt man das Salz in sehr dünnen und außerordentlich glänzenden Blättchen. Das getrocknete Salz war weich und stimmte in jeder Hinsicht mit MARIGNACs blätterigem Salz überein.

Man analysierte diese Verbindung durch Erhitzen mit starker Schwefelsäure, Verdampfen zur Trockne und Glühen. Das Gemisch von K_2SO_4 und SnO_2 wurde gewogen, mit Wasser ausgezogen und wieder gewogen; auf diese Weise ermittelte man Kalium und Zinn. Das Fluor bestimmte man als CaF_2 , indem man die Lösung mit Kaliumcarbonat fällte, filtrierte und im Filtrat in der üblichen Weise das Fluor mit Calciumfluorid fällte. Die Bestimmung des Kristallwassers erfolgte im Dampfschrank, und die weitere Gewichtsverminderung durch Wasserverlust infolge Kondensation von Hydroxylgruppen erhielt man durch Erhitzen in einem Bade nach VICTOR MEYER bei 160—170 (siedendes Anilin).

	Gefunden:			Ber. für	Ber. für	Gef. von	
	(1)	(2)	(3)	$K_2SnF_5(OH).H_2O$	$K_2SnF_5.H_2O$	Marignac:	
	%	%	%	%	%	%	%
K	23.71	23.48	—	23.90	23.76	23.76	—
Sn	35.93	36.12	—	36.37	36.15	36.24	36.42
F	28.98	28.80	29.25	29.08	34.63	—	33.54
H_2O bei 100°	—	—	5.89	5.50	5.46	5.30	5.35
$1\frac{1}{2}H_2O$ bei 160°	8.89	8.73	8.78	8.25	—	—	—

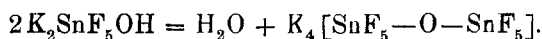
MARIGNAC führt nur eine Bestimmung des Fluors im blätterigen Salz an, die für Kaliumhydroxopentafluorostanneat viel zu hoch und etwas zu niedrig für das Hexafluorostanneat ist.

Kaliumhydroxopentafluorostanneat ist in Wasser löslicher als das Hexafluorostanneat. Die bei 18° gesättigte Lösung enthielt 6.58% $K_2(SnF_5OH).H_2O$, oder ein Teil des Salzes löst sich in 14.2 Teilen Wasser. (MARIGNAC fand, daß ein Teil seines blättrigen Salzes sich in 15—16 Teilen Wasser löst.) Die wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich leicht beim Erhitzen, wobei sich ein gelatinöser Nieder-

schlag abscheidet. Die Zersetzung erfolgte auch bei einem Versuch, das Bariumsalz durch Fällung einer frischen Lösung von Kaliumhydroxopentafluorostanneat mit Bariumacetat in der Kälte herzustellen. Wenngleich der entstehende Niederschlag hauptsächlich aus Bariumhydroxopentafluorostanneat bestand, war er doch keineswegs rein, wie die Analyse zeigt:

	Gefunden:	Ber. für $\text{Ba}(\text{SnF}_5\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$:
H_2O bei 100° . . .	5.03	4.67
H_2O bei 160° . . .	7.77	6.99
Ba + Sn	69.24	66.68

Wie bereits angegeben, kondensieren sich beim Erhitzen von Kaliumhydroxopentafluorostanneat auf $160\text{--}170^\circ$ die Hydroxylgruppen unter Abscheidung von Wasser, wörauf der weitere Gewichtsverlust sehr gering ist. Demnach ist es wahrscheinlich, daß das Salz Wasser verliert unter Bildung einer bestimmten Verbindung $\text{K}_4(\text{SnF}_5\text{—O—SnF}_5)$ nach der Gleichung:



Diese Substanz löst sich im warmen Wasser und die Lösung setzt beim Abkühlen die charakteristischen Blättchen von Kaliumhydroxopentafluorostanneat ab.

Die Versuche, mehr als ein Fluoratom in dem Hexafluorostanneatkomplex durch Hydroxyl zu ersetzen, waren nicht erfolgreich.

Cleckheaton, England, Laboratorium des Verfassers, Juni 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1913.